

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116829

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

---

(51)Int.Cl. C08L101/08  
C08K 13/02  
C08L 33/02  
C08L 51/00  
// (C08K 13/02  
C08K 3:34  
C08K 5:13 )

---

(21)Application number : 09-280259

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 14.10.1997

(72)Inventor : IIDA SEIICHIRO  
KATO SUEICHI  
ITO KIICHI

---

(54) HIGHLY WATER-ABSORPTIVE POLYMER COMPOSITION

---

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly water-absorptive polymer composition having improve stability with time against body fluid, and manifesting an excellent deodorant function even in a powder or gel state.

SOLUTION: This highly water-absorptive polymer composition comprises (A) a highly water-absorptive polymer having a cross-linking structure and containing a carboxyl group and/or a carboxylate group as a constituent unit of the polymer, and (B) a complex silicate compound containing SiO<sub>2</sub> within a range of 30-80 wt.%. The total amount of the components B and C is 0.05-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A, and the compounding ratio of the components B to C represented in terms of weight ratio is (90:10)-(10:90).

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116829

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C08L101/08		C08L101/08
C08K 13/02		C08K 13/02
C08L 33/02		C08L 33/02
51/00		51/00
//(C08K 13/02		

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-280259

(22) 出願日 平成9年(1997)10月14日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 飯田 誠一郎

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 加藤 未一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 伊藤 喜一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 高吸水性ポリマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 対体液経時安定性が改良され、更に粉体やゲル状態時でも優れた消臭機能を示す高吸水性ポリマー組成物の提供。

【解決手段】 (A) 架橋構造を有し、且つカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を重合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマー、(B) タンニン酸(塩) 及び (C)  $\text{SiO}_2$  を30～80重量%の範囲で含有する複合ケイ酸塩化合物からなり、且つ (A) 100重量部に対して (B) と (C) の合計量が0.05～10重量部であり、(B) と (C) の配合割合が重量比で90:10～10:90である高吸水性ポリマー組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 架橋構造を有し、且つカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を重合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマー、(B) タンニン酸(塩) 及び (C)  $\text{SiO}_2$  を 30～80 重量% の範囲で含有する複合ケイ酸塩化合物からなり、且つ (A) 10 重量部に対して (B) と (C) の合計量が 0.05～10 重量部であり、(B) と (C) の配合割合が重量比で 90:10～10:90 である高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 2】 高吸水性ポリマー (A) が、ポリアクリル酸塩架橋物、澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体架橋物の加水分解物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体架橋物の加水分解物、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体架橋物及びポリアクリロニトリル架橋物の加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項 1 に記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 3】 タンニン酸(塩) が加水分解型タンニン酸(塩) である請求項 1 又は 2 に記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 4】 タンニン酸(塩) がガロタンニン酸(塩) である請求項 1 又は 2 に記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 5】 複合ケイ酸塩化合物の組成比が、 $\text{SiO}_2$  が 30～80 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$  及び  $\text{MgO}$  から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物が 20～70 重量% である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 6】 複合ケイ酸塩化合物の組成比が、 $\text{SiO}_2$  が 30～80 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び／又は  $\text{ZnO}$  が 20～70 重量% である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の高吸水性ポリマー組成物。

【請求項 7】 複合ケイ酸塩化合物の組成比が、 $\text{SiO}_2$  が 30～80 重量%、 $\text{ZnO}$  が 20～70 重量% である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の高吸水性ポリマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高吸水性組成物に関するものである。詳しくは、高吸水性ポリマーにタンニン酸(塩) 及び特定の複合ケイ酸塩化合物を配合してなる組成物に関するものである。本発明の高吸水性ポリマー組成物は、高吸水性ポリマー組成物の本来の吸水性能を損なうことなく、吸水後のゲルの経時安定性を改善し、更に消臭機能を合わせ持つことによりアンモニア等の悪臭物質の発生を強く押さえることができる。このため尿、血液、汗等の体液に対して非常に有効であり、子供用／大人用紙おむつや生理用品更に各種パッド等の衛生材料として、有効に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、高吸水性ポリマーは生理用品や使い捨て紙おむつ等の衛生分野のみならず、止水材、結露防止剤、鮮度保持材、溶剤脱水剤等の各種産業用品、更には緑化、農園芸分野にも実用化されており、その応用範囲は更に拡大しつつある。これら応用分野の中でも生理用品、使い捨て紙おむつや失禁パット等の衛生用品は、最近、使用材料の改良、立体裁断、各種のギャザー等により装着感が改良され、その装着時間が長くなりつつある。

【0003】 高吸水性ポリマーは尿、経血、汗等の体液を吸液するとゲル状になるが、ゲルは時間の経過と共に劣化、分解して強度を失い、同時にゲルの表面、内部がべとつくようになってくる。即ち、体液吸収ゲルの保液性には経時的に低下する。このことに起因する衛生用品使用時の液漏れ、装着感の悪化といった問題は最近の装着時間の長時間化に伴い、深刻なものとなって来ている。

【0004】 一方、高吸水性ポリマーは尿、経血、汗等の体液を吸収すると、時間経過に伴いゲル劣化すると共に体液成分に起因するアンモニア、メルカプタン等の悪臭物質を発生する。従って、高吸水性ポリマーには、これら悪臭物質を取り除くことができる消臭性に優れた高吸水性ポリマーの出現も望まれていた。ゲル安定性を改良する方法としては、例えば高吸水性ポリマーの架橋密度を高める方法が考えられるが、この場合、ポリマーの吸水能が低下するという問題がある。また、特開平 63-118375 号公報にはポリマー中に含酸素還元性無機塩及び／又は有機酸化防止剤を含有させる方法、特開昭 63-153060 号公報には酸化剤を含有させる方法、特開昭 63-127754 号公報には酸化防止剤を含有させる方法、特開昭 63-272349 号公報には硫黄含有還元剤を含有させる方法、特開平 1-275661 号公報にはホスフィン酸基又はホスホン酸基含有アミン化合物又はその塩を含有させる方法、等々が提案されている。

【0005】 しかしながら、これらいずれの方法においても体液吸収ゲルの劣化防止には不十分であったり、体液の個人差によって極めてばらつきが大きく、劣化防止安定性がない問題点を有している。更にこれらのいずれの方法においても体液から発生する悪臭物質は取り除けないばかりか、硫黄含有還元剤のように添加物自体が悪臭物質を発生する場合もある。

【0006】 また、体液から発生する悪臭物質を取り除く方法として、特開昭 59-105448 号公報には活性炭を含有させる方法、特開昭 60-158861 号公報にはツバキ科植物の葉抽出物を含有させる方法、特開平 1-5546 号公報、特開平 1-5547 号公報には特定金属の酸化物を含有させる方法、特開平 2-41155 号公報には製茶を含有させる方法、特開平 5-27

7 1 4 3 号公報には金属錯体を含有させる方法、等々が提案されている。しかしながら、これらいずれの方法においても、ポリマー粉体状態では悪臭物質を幾分取り除くことはできるが、体液等を吸収しゲル化した後では消臭性能が大きく低下する問題点を有している。また、これらのいずれの方法においても、吸液ゲルの経時安定性には効果が殆ど見られない。

#### 【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】対体液経時安定性という課題に対して、本発明者らは、高吸水性ポリマーにタンニン酸（塩）化合物を含有させる方法（特開平 7 - 2 2 8 7 9 0 号公報）を先に提案した。これらの方法により、上述の対体液経時安定性は大きく改善されることが判明した。更に本発明者らは最近の研究で、上記物質を含有した高吸水性ポリマーは、従来の経時劣化した高吸水性ポリマーに比べ、ポリマー粉体及び吸液ゲル状態で、悪臭物質であるアンモニア等の発生を抑制することを見出した。しかしながら、同時にその能力には改良の余地が残されていることが判明した。

【 0 0 0 8 】本発明は、上記従来技術の高吸水性ポリマーにおける上記尿等吸収後の対体液経時安定性及び悪臭物質の発生に係わる問題点の解決を図るものであり、高吸水性ポリマー本来の吸水性能を損なうことなく、対体液経時安定性を改善し、更に粉体やゲル状態でも高い消臭機能を示す高吸水性ポリマー組成物を提供することを目的とするものである。

#### 【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる背景下更に鋭意検討を重ねた結果、高吸水性ポリマーにタンニン酸（塩）化合物の他に、特定の複合ケイ酸塩化合物（以下、複合ケイ酸塩ということがある）を配合することにより、体液吸収ゲルの経時安定性、ポリマー粉体の消臭効果、吸液ゲルの消臭効果、何れにおいても単独では得がたい飛躍的な効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】即ち、本発明の要旨は、(A) 架橋構造を有し、且つカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を重合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマー、(B) タンニン酸（塩）及び (C)  $\text{SiO}_2$  を 3 0 ~ 8 0 重量% の範囲で含有する複合ケイ酸塩化合物からなり、且つ (A) 1 0 0 重量部に対して (B) と (C) の合計量が 0 . 0 5 ~ 1 0 重量部であり、(B) と (C) の配合割合が重量比で 9 0 : 1 0 ~ 1 0 : 9 0 である高吸水性ポリマー組成物、にある。以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【 0 0 1 1 】

##### 【発明の実施の形態】

(高吸水性ポリマー (A) ) 本発明に用いられる高吸水性ポリマーとしては架橋構造を有し、重合体の構成成分としてカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を

有する高吸水性ポリマーであればいかなるものでも使用でき、重合体の種類及び重合方法は問わない。中でもポリアクリル酸塩架橋物、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体架橋物、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体架橋物の加水分解物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体の加水分解物、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体架橋物及びポリアクリロニトリル架橋体物の加水分解物が好適な例として挙げられる。上記以外でもアクリル酸で架橋されたポリエチレンオキサ이드、ナトリウムカルボキシセルロースの架橋物、無水マレイン酸塩-イソブチレン、アクリル酸にマレイン酸塩、イタコン酸塩、2-アクリルアミド-2メチルスルホン酸塩、2-アクロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート等のモノマーを共重合させたものを例示することができる。高吸水性ポリマー中の上記カルボキシレート基の塩の型としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられるが、中でもアルカリ金属塩が好適である。

【 0 0 1 2 】上記の高吸水性ポリマーは一般的にはアクリル酸（塩）や無水マレイン酸（塩）等カルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を有する重合性単量体を水、ラジカル重合開始剤、架橋剤存在下又は不存在下で公知の水溶液重合法、溶液重合法、逆相懸濁重合法により重合して得られる。例えば、特公昭 6 0 - 2 5 0 4 5 号、特開昭 5 7 - 1 5 8 2 1 0 号、特開昭 5 7 - 2 1 4 0 5 号、特公昭 5 3 - 4 6 1 9 9 号、特開昭 5 8 - 7 1 9 0 7 号、特開昭 5 5 - 8 4 3 0 4 号、特開昭 5 6 - 9 1 8 3 7 号、特開平 2 - 4 9 0 0 2 号、及び特開昭 6 2 - 6 2 8 0 7 号各公報等々に記載の方法により製造することができる。

【 0 0 1 3 】本発明に用いる高吸水性ポリマーが有する架橋構造は内部架橋又は表面架橋であるが、内部架橋は重合前又は重合後、架橋剤をポリマー内部に均一に分散させ、ポリマー内部を均一に架橋せしめてなるものである。一方、この内部架橋は架橋剤を使用しなくても例えば重合時の熱による重合性単量体自身に由来する自己架橋も含まれる。架橋剤を用いる方法としては、例えば架橋剤として分子内に二重結合を二個以上有し、重合性単量体と共重合性を示すもの或いは分子内に重合性単量体中の官能基、例えばカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基と重合中或いは重合後の乾燥時に反応しうような官能基を二個以上有するものが挙げられる。

【 0 0 1 4 】前者の架橋剤の一例を挙げれば N - N ' - メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルホスフェート等が挙げられる。また、後者の架橋

剤の一例を挙げると、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのジ又はポリグリシジルエーテル等が挙げられる。更に前者と後者の両機能を備えたものとして、N-メチロールアクリルアミド、グリシジルメタアクリレート等が挙げられる。

【0015】上記の高吸水性ポリマーは一般に重合物は水を含んだゲルとして得られるが、通常この含水ゲルはこのまま、或いは不活性溶媒との共沸等により脱水され、必要に応じて粉碎/分級等が行われて製品となる。本発明の表面架橋は高吸水性ポリマーの粒子の内部を処理するのではなく、製造プロセスの過程又は製品に対し表面を架橋したり疎水変成したりして改質することを意味する。

【0016】このような表面架橋に使用する架橋剤としては、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基と反応しうる二個以上の官能基を有する架橋剤であれば、いずれも使用することができる。例えば、ポリジグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、アルデヒド化合物、イソシアネート化合物等が使用できるが、特にポリグリシジルエーテル類が一般的である。これらの架橋剤の使用量及び添加方法は特に限定されないが、通常、ポリマーに対して0.005~5重量%の範囲で使用される。上記の架橋剤に加えて水酸化アルミニウム等の多価金属塩や、下記シラン化合物も表面架橋に使用することができる。

【0017】

【化1】 $X(R), Si(Y), \dots$

【0018】(式中、Xは高吸水性ポリマー中のカルボキシル基及び/又はカルボキシレート基と反応しうる官能基を表し、Rは炭化水素基を表し、Yは加水分解基を表す。また、mは0、1又は2である。)

具体的には、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0019】多価金属化合物としてはMg、Ca、Ba、Zn等の二価金属化合物、Al、Fe等の三価金属化合物で、具体的には硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミ

ニウム等が使用される。これらの化合物の使用量及び添加方法は特に限定されるものではないが、通常使用量として、ポリマーに対し0.001~10重量%である。

【0020】これ等の化合物で高吸水性ポリマーの表面を処理すると、表面のポリマーと反応して、これ等の化合物が疎水化変成したり、場合によっては架橋が生じたりして表面を疎水化し、粒子の融着を防止し、吸水速度を大きくすることができる。また、本発明で使用される高吸水性ポリマーの平均粒子径としては通常10~2000 $\mu$ m、好ましくは50~1000 $\mu$ mである。

【0021】(タンニン酸(塩)化合物(B))本発明で使用されるタンニン酸(塩)化合物は化学構造上、加水分解されて没食子酸、エラール酸或いは更に複雑なポリフェノールカルボン酸と糖や多価アルコールを生じる加水分解型タンニンと加水分解されずに不溶性の褐色のプロバフェンと称する物質になる縮合型タンニンとに分類される。加水分解型タンニンは分解して没食子酸を生ずるガロタンニンと呼ばれるものと、分解してエラール酸を生じるエラールタンニンとに分類される。

【0022】ガロタンニンは虫えい(五倍子)、スマック、タラ等から得られるタンニンであり、エラールタンニンはジピンビ、ミロバラン、アルガロピラ、エーデルカスターニア、チェストナット、オーク、パロニアから得られるタンニンである。一方、縮合型タンニンはガンビア、ケブラッチョ、ミモサ、マングローブ、ヘムロック、スプルース、ビルマカッチ、カシワ樹皮、柿渋等から得られるものである。本発明では上記いずれのタンニンでも用することができるが、好ましくは加水分解型タンニンであり、この中でも特にガロタンニンがゲル安定性の効果の面では好ましい。また、これらタンニンは一般的にはタンニン酸の形にて存在するが、場合によっては水酸化ナトリウム等のアルカリで中和されたタンニン酸塩としても使用できる。

【0023】(複合ケイ酸塩化合物(C))本発明で使用される複合ケイ酸塩化合物としては、 $SiO_2$ を30~80重量%の組成比で含有し、メルカプタン、硫化水素類等の酸性悪臭、アンモニア、アミン等の塩基性悪臭両方に消臭機能を有する限りは、どのような組成の複合ケイ酸塩でも使用可能である。 $SiO_2$ の組成比が80%を上回る場合は、アンモニアの消臭は優れるものの、トリメチルアミン等のアミン類及び硫化水素、メルカプタン等の硫黄系悪臭成分に対して効果を示さないのが本発明の意図からは外れる。更に、 $SiO_2$ の組成比が、30%を下回る場合は、粉体特性例えば流動性が悪化する惧れがあるので好ましくない。

【0024】複合ケイ酸塩化合物における $SiO_2$ 以外の酸化物成分としては、 $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ag_2O$ 、 $MgO$ 等が挙げられる。これらの内で $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ の二成分が消臭性能やケイ酸塩化合物の色相の面から好ましく、更に中でも $ZnO$ が最も好ましい。複

合ケイ酸塩の平均粒子径は小さい方が好ましく、例えば  $50\mu\text{m}$  以下、特に  $10\mu\text{m}$  以下が表面積が増加するので好ましい。

【0025】タンニン（塩）化合物及び複合ケイ酸塩の使用量は、使用する高吸水性ポリマーの種類、性状、平均粒径によって異なるが、一般的には高吸水性ポリマー 100 重量部に対して、タンニン酸及び複合ケイ酸塩との合計量で 0.05～10 重量部、好ましくは 0.1～5 重量部である。0.05 重量部未満の添加量では効果の発現が不十分であり、10 重量部超過では効果が飽和する。また、タンニン酸（塩）化合物と複合ケイ酸塩との配合割合は、重量比で 10:90～90:10、好ましくは 30:70～70:30 である。

【0026】上記割合よりタンニン酸（塩）化合物の割合が多すぎた場合、対体液経時安定性は改善されるものの、消臭機能が本発明の目標レベルに達しないため好ましくない。また、上記割合より複合ケイ酸塩の割合が多すぎた場合、対体液経時安定性が改善されず本発明の意図からは外れる。

【0027】（高吸水性ポリマー組成物の製造）本発明の高吸水性ポリマー組成物を得る方法としては特に制限はなく、上記の高吸水性ポリマーに、上記のタンニン酸（塩）化合物及び複合ケイ酸塩を所定量を均一に添加分散又は含浸させることにより得ることができる。添加分散又は含浸は、従来公知の任意の方法ないしは手段により行うことができ、一般的に粉末混合或いは固液混合に用いられる混合機、例えば攪拌翼の付いた槽形混合機、転動式混合機、流動式混合機、気流型混合機、振動型混合機、高速回転パドル機を用いて容易に行うことができる。また場合によっては、高吸水性ポリマーの重合、熟成、脱水、表面改質、造粒等の工程中に添加分散、又は含浸させてもよい。

【0028】含浸させる場合の溶媒としては該粉体が溶解可能な液体であれば、水、各種アルコール等の極性溶

対象悪臭	溶液組成／添加量	検知管
アンモニア	0.05 重量%エタノール溶液 $200\mu\text{l}$	3 L
メチルアミン	0.1 重量%水溶液 $400\mu\text{l}$	180
t-ブチルメルカプタン	0.1 重量%水溶液 $400\mu\text{l}$	70 L

更に、ブランクテストでの各悪臭物質濃度を下に示す。

対象悪臭	濃度 (ppm)
アンモニア	40
メチルアミン	50
t-ブチルメルカプタン	5.0

【0032】（ゲル消臭性試験）高吸水性ポリマー 4 g をコットン製不織布（目付： $150\text{g}/\text{m}^2$ 、大きさ  $11\times 8\text{cm}$ ）の上に均一に散布する。更に本不織布の上に同素材、同サイズのコットン製不織布を被せ、簡易的な吸液パッドを作成する。本吸液パッドを  $250\text{ml}$  の蓋付きガラス製容器に入れ、成人の人尿（成人 5 名の人尿を混合）を  $100\text{g}$  吸収後、蓋をして設定温度  $40^\circ\text{C}$

媒或いは脂肪族、脂環族炭化水素等の非極性溶媒のいずれでもよい。また、タンニン酸（塩）化合物及び複合ケイ酸塩は同一工程で高吸水性ポリマーに添加分散又は含浸してもよいし、別々の工程で該ポリマーに添加分散又は含浸しても差支えない。更には繊維基材等の他の素材を介して互いに非接触の状態で混合されていても差支えない。混合若しくは含浸する場合の温度は、一般的に常温～ $150^\circ\text{C}$ 、好ましくは常温～ $50^\circ\text{C}$  である。

【0029】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。尚、実施例によって得られた高吸水性ポリマーの後述の特性値は下記の方法により限定したものである。

（吸水能）吸水性ポリマー約 0.5 g を精秤し、 $250\text{mesh}$  のナイロン袋（ $20\text{cm}\times 10\text{cm}$  の大きさ）に入れ、 $500\text{cc}$  の人工尿に 30 分浸漬する。その後ナイロン袋を引き上げ、15 分水切りした後、重量を測定し、ブランク補正し吸水能を算出した。

【0030】尚、人工尿の組成は以下の通りである。

尿素	1.94%
塩化ナトリウム	0.80%
塩化カルシウム	0.06%
硫酸マグネシウム	0.11%
純水	97.09%

【0031】（粉体消臭性試験）容量約  $500\text{ml}$  のガラス製容器を三個用意し、それぞれの容器に高吸水性ポリマー 1 g を入れ、更に下記に示す悪臭含有溶液をガラス容器一個につき一種、所定量注入し、密栓をして 3 時間放置した。3 時間後に各悪臭物質用のガステック検知管を用いて悪臭濃度を測定した。ブランクとして高吸水性ポリマーなしでの測定も行った。それぞれ使用した悪臭物質溶液の組成／添加量、更に使用した検知管を下に示す。

対象悪臭	溶液組成／添加量	検知管
アンモニア	0.05 重量%エタノール溶液 $200\mu\text{l}$	3 L
メチルアミン	0.1 重量%水溶液 $400\mu\text{l}$	180
t-ブチルメルカプタン	0.1 重量%水溶液 $400\mu\text{l}$	70 L

にて、恒温槽中に放置した。放置後、容器内部の異臭温度をガステック製検知管式気体測定器を使用して測定した。悪臭物質及び、使用した検知管番号は以下の通りである。

アンモニア	ガステック検知管：3 L
全アミン類	ガステック検知管：180
硫化水素	ガステック検知管：4 L T
全メルカプタン	ガステック検知管：70 L

【0033】（ゲルの経時安定性）上記の消臭性試験を行った後の膨潤ゲルを取り出し、手触り及びゲルの様子で安定性を評価した。安定性の尺度は次の三段階とした。

○…膨潤粒子はそのまの形状を示し、触った感触が固い。

△…溶解まで至らないが、膨潤粒子の形状が不明瞭で触った感触が柔らかい。

×…溶解が一部生じ、液状のものが見られる。触った感触が粘性液体に近い。

後述の実験例及び比較例においては、下記の高吸水性ポリマー及び複合ケイ酸塩を使用した。

#### 【0034】高吸水性ポリマー (a1)

攪拌機、還流冷却器、温度管、窒素ガス導入管を付設した容量5000mlの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン1210gを入れ、ソルビタンモノステアレート9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで、溶存酸素を追い出した。別に、容量2000mlのビーカー中でアクリル酸350gを外周より冷却しながら、これに水727.7gに溶解した143.1gの純度95%の水酸化ナトリウムを加えてカルボキシル基の70%を中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として35重量%に相当する。次いで、これにN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.37g、過硫酸カリウム0.94gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。前記の四つ口丸底フラスコの内容物にこの容量2000mlのビーカーの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、60℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後には75℃に達した。次いで、攪拌しながら3時間反応させた後、攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥機に移し、90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした高吸水性ポリマー400gが得られた。

【0035】このようにして得られた乾燥ポリマー100gを500mlナス型フラスコに入れ、次いでシクロヘキサン122.5gを加えてスラリーとした。このスラリーを攪拌しながら水22.5gにγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.44gを分散させた液を添加し、室温で30分間攪拌した。次いで105℃油浴中に30分間浸漬した後、同油浴温度を保持しながら蒸発乾固させ、乾燥ポリマー95gを得た。

#### 【0036】高吸水性ポリマー (a2)

前述、高吸水性ポリマー (a1) において、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.8gを用いて、乾燥ポリマー958gを得た。

高吸水性ポリマー (a3)

澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物 (商品名: サンウエット1M-1000、三洋化成工業製) を使用した。

#### 【0037】高吸水性ポリマー (a4)

ポリアクリル酸塩架橋物 (商品名: アクアリックCAW-4、日本触媒製) を使用した。

#### 複合ケイ酸塩 (c1)

アルミノケイ酸亜鉛 (商品名: ミズカナイトHP、水澤化学工業 (株) 製、乾燥時の成分及びその含有量: SiO<sub>2</sub>、52wt%、ZnO38wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、10wt%) を使用した。

#### 【0038】複合ケイ酸塩 (c2)

二酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、過硫酸カリウムの複合物 (商品名: ミズカナイトAP、水澤化学工業 (株) 製、乾燥時の成分及びその含有量: SiO<sub>2</sub>、49.7wt%、ZnO36.3wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、9.5wt%、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、9.5wt%) を使用した。

#### 複合ケイ酸塩 (c3)

二酸化ケイ素、酸化亜鉛の混合物 (商品名: シュークレンズKD-211S、ラサ工業 (株) 製、乾燥時の成分及び含有量: SiO<sub>2</sub>、73.2wt%、ZnO26.8wt%) を使用した。

#### 【0039】実施例1~32

上記 (a1) ~ (a4) の高吸水性ポリマーにタンニン酸 (塩) 化合物及び複合ケイ酸塩を加え、Vブレンダー (簡井理化学器機株式会社製、S-5型) を用いて30分間室温にて均一に混合し、高吸水性ポリマー組成物を得た。使用した高吸水性ポリマー、タンニン酸 (塩) 化合物及び複合ケイ酸塩の種類並びに使用量は、第1表に示される通りである。得られた高吸水性ポリマー組成物につき上記の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0040】比較例1~10

タンニン酸 (塩) 化合物及び複合ケイ酸塩のいずれか一方のみを添加し、上記実施例と同様の操作にて混合して得た高吸水性ポリマー組成物、及びこれらの化合物のいずれをも添加していない高吸水性ポリマー組成物自体につき上記の測定を行った。使用した高吸水性ポリマー、タンニン酸 (塩) 化合物及び複合ケイ酸塩の種類並びに使用量を第1表に、測定結果を第2表に示す。第2表から示される結果より明らかなように、本発明による高吸水性ポリマー組成物は高吸水性ポリマー本来の吸水性能を損なうことなく、対体液経時安定性が大幅に改良され、更に乾燥時/ゲル状態時において優れた消臭機能を示す。

#### 【0041】

#### 【表1】

第 1 表

No.	高吸水性ポリマー およびその使用量	タンニン酸			複合ケイ酸塩	
		種類	商品名	使用量(g)	種類	使用量(g)
実施例 1	高吸水性ポリマー(a1) 100g	加水分解型ポリグリセリン	大日本製薬精製 フリソニ酸	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 2	同上	同上	大日本製薬精製 局方グリセリン酸	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 3	同上	同上	白井松新薬精製 フリソニ酸	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 4	同上	同上	富士化学精製 タンニン酸MP-T R	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 5	同上	同上	富士化学精製 タンニン酸AL	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 6	同上	同上	富士化学精製 タンニン酸TW-7 5	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 7	同上	同上	同上	1	同上	1
実施例 8	同上	同上	同上	0.7	同上	0.3
実施例 9	同上	同上	同上	0.3	同上	0.7
実施例 10	同上	同上	同上	0.5	複合ケイ酸塩(c2)	0.5
実施例 11	同上	同上	同上	0.5	複合ケイ酸塩(c3)	0.5
実施例 12	同上	加水分解型ポリグリセリン	富士化学精製 チェストナット	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 13	同上	同上	富士化学精製 チェストナット	0.5	複合ケイ酸塩(c2)	0.5
実施例 14	同上	同上	富士化学精製 チェストナット	0.5	複合ケイ酸塩(c3)	0.5
実施例 15	同上	縮合型	富士化学精製 ケブラチヨ	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 16	同上	同上	同上	0.5	複合ケイ酸塩(c2)	0.5
実施例 17	同上	同上	同上	0.5	複合ケイ酸塩(c3)	0.5
実施例 18	同上	同上	富士化学精製 ミモサ	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 19	同上	同上	同上	0.5	複合ケイ酸塩(c2)	0.5
実施例 20	同上	同上	同上	0.5	複合ケイ酸塩(c3)	0.5
実施例 21	同上	同上	リソース科学工業 精製 SH-10 L	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 22	同上	同上	同上	0.5	複合ケイ酸塩(c2)	0.5
実施例 23	同上	同上	同上	0.5	複合ケイ酸塩(c3)	0.5
実施例 24	高吸水性ポリマー(a2) 100g	加水分解型ポリグリセリン	富士化学精製 タンニン酸TW-7 5	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例 25	同上	加水分解型ポリグリセリン	富士化学精製 チェストナット	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5



第1表 (つづき)

No	高吸水性ポリマー およびその使用量	タンニン酸			複合ケイ酸塩	
		種類	商品名	使用量 (g)	種類	使用量 (g)
実施例26	高吸水性剤7-(a2)100g	縮合型	富士化学工業製ミモサ	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例27	高吸水性剤7-(a3)100g	加水分解型加タンニン	富士化学工業製タンニン酸TW-75	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例28	同上	加水分解型エーザンニン	富士化学工業製チエスナット	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例29	同上	縮合型	富士化学工業製ミモサ	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例30	高吸水性剤7-(a4)100g	加水分解型加タンニン	富士化学工業製タンニン酸TW-75	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例31	同上	加水分解型エーザンニン	富士化学工業製チエスナット	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
実施例32	同上	縮合型	富士化学工業製ミモサ	0.5	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
比較例1	高吸水性剤7-(a1)100g	加水分解型加タンニン	富士化学工業製タンニン酸TW-75	0.5	—	0
比較例2	同上	加水分解型エーザンニン	富士化学工業製チエスナット	0.5	—	0
比較例3	同上	縮合型	富士化学工業製ミモサ	0.5	—	0
比較例4	同上	—	—	0	複合ケイ酸塩(c1)	0.5
比較例5	同上	—	—	0	複合ケイ酸塩(c2)	0.5
比較例6	同上	—	—	0	複合ケイ酸塩(c3)	0.5
比較例7	同上	—	—	0	—	0
比較例8	高吸水性剤7-(a2)100g	—	—	0	—	0
比較例9	高吸水性剤7-(a3)100g	—	—	0	—	0
比較例10	高吸水性剤7-(a4)100g	—	—	0	—	0

第2表

No.	吸水能 (g/g-4hr-)	ゲル 経時 安定性	粉体消臭試験				ゲル消臭性試験			
			7-エ-7(ppm)	1-NT-3(ppm)	1-NT-3(ppm)	1-NT-3(ppm)	7-エ-7(ppm)	1-NT-3(ppm)	硫化水素(ppm)	1-NT-3(ppm)
実施例 1	41	○	8	23	3.4	30	43	1.1	0.7	
実施例 2	41	○	7	25	3.3	31	42	1	0.6	
実施例 3	40	○	7	26	3.2	32	41	1.1	0.7	
実施例 4	42	○	8	24	3.6	30	43	1	0.6	
実施例 5	41	○	8	24	3.5	30	43	1	0.8	
実施例 6	41	○	6	26	3.4	32	43	1	0.7	
実施例 7	40	○	4	20	2.9	27	38	0.8	0.4	
実施例 8	41	○	7	27	3.4	30	38	0.8	0.6	
実施例 9	40	○	5	23	3.2	34	44	0.9	0.8	
実施例 10	41	○	7	24	3.3	32	43	1	0.7	
実施例 11	42	○	8	25	3.4	31	42	1	0.7	
実施例 12	40	○	8	24	3.4	31	42	1.1	0.7	
実施例 13	41	○	9	26	3.3	30	44	1.1	0.8	
実施例 14	41	○	7	27	3.3	32	43	1.1	0.7	
実施例 15	41	○	9	23	3.5	31	41	1	0.9	
実施例 16	40	○	8	24	3.4	31	42	1	0.8	
実施例 17	41	○	8	25	3.3	32	44	1.1	0.7	
実施例 18	42	○	9	24	3.4	32	43	1	0.8	
実施例 19	41	○	8	26	3.3	31	41	1	0.7	
実施例 20	41	○	9	25	3.4	30	44	1.1	0.9	
実施例 21	40	○	7	25	3.4	30	42	1.1	0.8	
実施例 22	41	○	8	25	3.3	31	44	1.1	0.9	
実施例 23	41	○	8	24	3.4	32	43	1.1	0.8	
実施例 24	37	○	9	26	3.4	33	42	1	0.7	
実施例 25	36	○	10	25	3.7	32	44	1	0.8	

【 0 0 4 4 】

【 表 4 】

第2表 (つづき)

No	吸水能 (g/g-ポリマー)	ゲル 経時 安定性	粉体消臭試験				ゲル消臭性試験			
			7-オクトール (ppm)	1-ナフチル (ppm)	1-ナフチル (ppm)	7-オクトール (ppm)	1-ナフチル (ppm)	7-オクトール (ppm)	1-ナフチル (ppm)	7-オクトール (ppm)
実施例26	35	△～○	9	26	3.6	34	47	1.1	1	1
実施例27	29	△～○	10	24	3.5	36	49	1.2	0.9	0.9
実施例28	31	△～○	9	25	3.5	37	48	1.3	0.9	0.9
実施例29	30	△～○	10	26	3.6	38	49	1.3	1.1	1.1
実施例30	35	△～○	8	25	3.7	36	49	1.2	1	1
実施例31	35	△～○	9	26	3.5	39	51	1.2	1	1
実施例32	36	△～○	7	24	3.6	37	50	1.3	1.1	1.1
比較例1	41	○	16	38	4.9	48	77	1.3	1.1	1.1
比較例2	41	○	15	35	4.8	53	72	1.4	1	1
比較例3	42	○	17	35	4.7	51	76	1.5	1.1	1.1
比較例4	41	×～△	6	19	2.8	70	112	1.7	1.4	1.4
比較例5	40	×～△	4	20	2.8	78	103	1.6	1.5	1.5
比較例6	41	×～△	5	19	2.9	76	107	1.9	1.4	1.4
比較例7	40	×～△	19	42	4.7	89	138	1.9	1.6	1.6
比較例8	36	×～△	20	41	4.6	92	143	2.1	1.7	1.7
比較例9	31	×	19	43	4.7	103	156	1.9	1.4	1.4
比較例10	36	×	21	40	4.8	111	170	2	1.6	1.6

【0045】

【発明の効果】本発明による高吸水性ポリマー組成物は、高吸水性ポリマー本来の吸水性能を損なうことなく、対体液経時安定性が改良され、更に優れた消臭機能

示す。従って、本発明の高吸水性ポリマー組成物は、紙おむつや生理用ナプキンその他各種パッド等の衛生材料の分野において特に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 K 3:34

5:13)

識別記号

F I